

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-004281

(43)Date of publication of application : 08.01.1992

---

(51)Int.Cl.

C09J179/08

H05K 3/38

---

(21)Application number : 02-102898

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 20.04.1990

(72)Inventor : INOUE HIROSHI  
MURAMATSU TADAO  
HIRANO TETSU HARU

---

## (54) HEAT-RESISTANT ADHESIVE

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition suitable to copper-clad substrate for TAB, having excellent heat resistance and flexibility after heating and curing, comprising a high-molecular weight aromatic polyimide, a terminal modified imide oligomer and a bismaleimide-triazine resin, etc., in a specific ratio.

CONSTITUTION: The objective adhesive comprising (A) 100 pts.wt. high-molecular weight, soluble aromatic polyimide consisting of a tetracarboxylic acid component containing  $\geq 60$ mol% 2,3,3',4'-biphenyltetracarboxylic acid and an aromatic diamine component, (B) 50-600 pts.wt. terminal modified imide oligomer prepared by reacting an aromatic tetracarboxylic acid component with a diamine component and an unsaturated group-containing monoamine or dicarboxylic acid component, having  $\leq 300^\circ\text{C}$  softening point and (C) 20-120 pts.wt. bismaleimide-triazine resin and/or aromatic compound containing one or more alkenyl groups, as resin components.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>C 09 J 179/08  
H 05 K 3/38

識別記号

JGE  
E

庁内整理番号

8830-4J  
7011-4E

⑭ 公開 平成 4 年

審査請求 未請求 請求項の数

⑮ 発明の名称 耐熱性の接着剤

⑯ 特 願 平2-102898

⑰ 出 願 平 2 (1990) 4 月20日

⑱ 発 明 者 井 上 浩 大阪府枚方市中宮北町 3 番10号 宇部興産  
研究所内⑲ 発 明 者 村 松 忠 雄 大阪府枚方市中宮北町 3 番10号 宇部興産  
研究所内⑳ 発 明 者 平 野 徹 治 大阪府枚方市中宮北町 3 番10号 宇部興産  
研究所内

㉑ 出 願 人 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町 1 丁目12番32号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

耐熱性の接着剤

## 2. 特許請求の範囲

(a) 2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸類を60モル%以上含有するテトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とから得られた可溶性で高分子量の芳香族ポリイミド100重量部、

(b) 芳香族テトラカルボン酸成分と、ジアミン成分と、不飽和基を有するモノアミンまたはジカルボン酸成分とを反応させて得られた、300℃以下の軟化点を有する末端変性イミドオリゴマー50～600重量部、

高分子量の芳香族ポリイミド、(b)を有する末端変性イミドオリゴマーイミドートリアジン樹脂及び／又は基を有する芳香族化合物が、樹脂の組成比で含有されている耐熱性のものである。

この発明の耐熱性接着剤は、銅箔と、耐熱性支持材料（例えば、ム、無機シートなど）との張り合わせで行うことができると共に、前記で張り合わされた積層体は、接着剤の接着性を示し、しかも、優れた耐熱性（例えば、フレキシブル配線基板、

## 特開第

やウレタン樹脂などの接着剤を用いて、芳香族ポリイミドフィルムと銅箔とを張り合わせることで、製造されていることが多かった。

しかし、公知の接着剤を使用して製造されたフレキシブル配線基板は、その後のハンダ工程で高温に曝されると、接着剤層において、ふくれや剥がれを生じるという問題があり、接着剤の耐熱性の向上が望まれていた。

耐熱性接着剤として、イミド樹脂系接着剤が提案されており、例えば、 $N,N'$ -(4,4'-ジフェニルメタン)ビスマレイミドと、4,4'-ジアミノジフェニルメタンからなる予備縮合物が知られている。しかし、この予備縮合物自体は、脆いために、フレキシブル配線用基板用の接着剤としては適していない。

前記の欠点を改良する方法として、ベンゾフェノンテトラカルボン酸と芳香族ジアミンとから得られる芳香族ポリイミドとポリビスマレイミドとを混合した樹脂組成物から接着性フィルム（ドライフィルム）を形成し、その接着性フィルムをポ

リイミドフィルムなどの耐熱性の間に挟み込んで熱圧着する方法である。（特開昭62-23247、開昭62-295382号公報）

しかし、前記の接着性フィルムは、180℃以上であり、ポリイミドとの接着を、約260～280℃以下で、しかも、約30～60kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で行う必要があり、このように有機樹脂製の圧着ロールを使用し、ポリイミドフィルムと銅箔とを張り合わせる作業が極めて困難であり、実用性に乏しかった。

（本発明の解決しようとする課題）

この発明の目的は、前述の公知の問題点が解消されていて、耐熱性金属箔とを好適に張り合わせる温度の低い耐熱性の接着剤を提供するものである。

（問題点を解決するための手段）

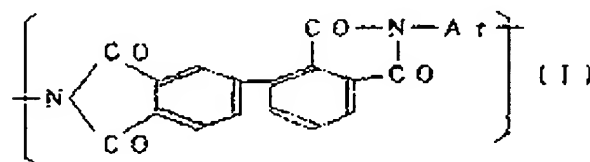
この発明は、(a)2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸類を60モル％以上含有するテトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とから得られた可溶性で高分子量の芳香族ポリイミド100重量部、(b)芳香族テトラカルボン酸成分と、ジアミン成分と、不飽和基を有するモノアミンまたはジカルボン酸成分とを反応させて得られた、300℃以下の軟化点を有する末端活性イミドオリゴマー50～600重量部、並びに、(c)ビスマレイミド・トリアジン樹脂及び／又は1個以上のアルケニル基を有する芳香族化合物20～120重量部が樹脂成分として含有されていることを特徴とする耐熱性の接着剤に関する。

アミド系溶媒、硫黄原子を有するグリコール系溶媒、アルキル基を有する有機極性溶媒中で両モノマー成分を好ましくは140℃以上の温度でイミド化するという製法で得られる飽和基を有していない芳香族ポリイミドと、そして、そのポリマーの重合度（測定温度：0.5g/100ml、N-メチル-2-ピロリドン、測定温度：0.1～7、特に0.2～6程度、または0.3～5程度であってかなり高粘度）があり、さらに、前述の有機極性溶媒（特にアミド系溶媒）少なくとも

## 特開平4

度が少なくとも0.1である)の芳香族ポリアミッ  
ク酸を製造し、そのポリアミック酸を何らかの公  
知の方法でイミド化して、可溶性の芳香族ポリイ  
ミドを製造する方法であってもよい。

前記の高分子量の芳香族ポリイミドは、別の表  
現をすれば、一般式I



(但し、一般式Iで、Arは、芳香族ジアミンの  
2個のアミノ基を除いた二価の残基である)で示  
される反復単位を、少なくとも60モル%、特に  
80モル%以上、さらに好ましくは90~100  
モル%有している、前述のように有機極性溶媒に  
可溶性(25℃で3重量%以上溶解する)であっ  
て、両末端に不飽和基を有していない高分子量  
(対数粘度が0.3~5、特に0.35~4である)  
の芳香族ポリイミドであることが好ましい。

前記の高分子量の芳香族ポリイミドの製造に使用  
されるテトラカルボン酸成分として、o-BP  
DAなどと共に使用することができるテトラカル  
ボン酸化合物としては、例えば、3,3',4,4'-ビフ  
ェニルテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ベンゾフ  
ェノンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ジフェニルエ  
ーテルテトラカルボン酸、ビス(3,4-ジカルボキ  
シフェニル)メタン、2,2-ビス(3,4-ジカルボキ  
シフェニル)プロパン、ピロメリット酸、または、  
それらの酸二無水物、エステル化物などを好適に  
挙げることができる。

前記の高分子量の芳香族ポリイミドの製造に使用  
される芳香族ジアミン成分としては、例えば、

(a) 4,4'-ジフェニルジアミン、4,4'-ジフェニル

前記の芳香族ポリイミドは、赤  
外分析法で測定したイミド化率  
特に95%以上であるか、赤外線  
分析においてポリマーのアミド一  
吸収ピークが実質的に見出されず  
に係わる吸収ピークのみが見られ  
ミド化率であることが好ましい。

前記の2,3,3',4'-ビフェニルテ  
類は、2,3,3',4'-ビフェニルテ  
その酸二無水物、あるいは、その  
ルエステル化物、ハロゲン化物な  
ができ、特に、2,3,3',4'-ビフ  
ェン酸二無水物(o-BPDA)

この発明の耐熱性の接着剤にお  
リイミドが、2,3,3',4'-ビフ  
ェン酸類以外の他のテトラカルボン  
して製造されたものであると、そ  
ミドが有機極性溶媒に対して難溶  
前記末端変性イミドオリゴマーと  
ので適当ではない。

ホン系ジアミン化合物、

(b) ジ(フェノキシ)ベンゼン  
物、ジ(フェニル)ベンゼン系ジ

(c) ジ(フェノキシフェニル)  
プロパン系ジアミン系化合物、ジ  
フェニル)プロパン系ジアミン系化  
ノキシフェニル)スルホン系ジア  
の「芳香族環(ベンゼン環など)  
に2~5個有する芳香族ジアミン  
して含有する芳香族ジアミンを挙  
それらを単独、あるいは、混合物  
ことができる。

前記芳香族ジアミン成分として  
ジアミン、4,4'-ジフェニル

## 特開

ニル)プロパン等のジ(フェノキシフェニル)プロパン系ジアミン系化合物、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホンなどのジ(フェノキシフェニル)スルホン系ジアミン化合物などの『芳香族環を2~4個有する芳香族ジアミン化合物』を主として(90モル%以上)含有する芳香族ジアミンを好適に挙げることができる。

この発明の耐熱性の報告剤において使用されている末端炭性イミドオリゴマーは、例えば、芳香族テトラカルボン酸成分と、ジアミン成分と、不飽和基を有するモノアミンまたはジカルボン酸成分とを、各成分中の酸当量水当(または隣接する一対のカルボキシル基)の総量と、アミン基の総量とが概略等しい当量となるように調整して使用して、まず、芳香族テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを、有機極性溶媒中で、100℃以下、特に0~60℃の温度で反応させて『アミド-酸結合を有するオリゴマー』を生成させ、次いで、そのアミド酸オリゴマーと不飽和基を有するモノアミンまたはジカルボン酸成分とを、有機極性溶媒中で、100℃以下、特に0~60℃の温度で反応させて、末端炭性イミドオリゴマーを生成させる。

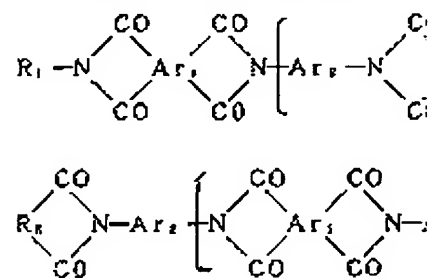
テトラカルボン酸化合物の4個のカルボキシル基を除去した四価の芳香族残基であり、 $Ar_2$ はジアミン化合物の2個のアミノ基を除いた二価の有機残基であり、 $R_1$ は不飽和基を有するモノアミン化合物の1個のアミノ基を除去した一価の有機残基であり、そして、 $R_2$ は不飽和基を有するジカルボン酸の2個のカルボキシル基を除去した二価の有機残基であって、さらに、 $m$ および $n$ は、1~50、特に1~30程度の整数である。)で示される末端炭性イミドオリゴマーであることが好ましい。

前記の末端炭性イミドオリゴマーは、赤外線吸収スペクトル分析法において、オリゴマーのアミド酸基の吸収が、1650~1780 $\text{cm}^{-1}$ の範囲に現れる。

ノアリミンまたはジカルボン酸で、そして、140~250℃で製造によって得られる。

その末端炭性イミドオリゴマーが300℃以下、特に40~250℃以下、または50~230℃以下であって、対数粘度が0.5以下、特に0.05以下、好ましくは0.01~0.3程度で量のオリゴマーであり、末端にと共に、分子内にイミド結合を有するオリゴマーが好ましい。

前記の末端炭性イミドオリゴマーをすれば、一般式Ⅱ又はⅢ



(一般式ⅡおよびⅢにおいて、

ポリイミドの製法において、すなわち芳香族テトラカルボン酸類、ジアミン化合物をいずれも使用する。

前記の末端炭性イミドオリゴマー芳香族テトラカルボン酸成分とし、3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、又は二無水物、或いは、それらの酸のどのビフェニルテトラカルボン酸で(80モル%以上、特に90モル%以上)含有する芳香族テトラカルボン酸成分と、そして、ベンゾフェノントラカルボン酸成分とを、有機極性溶媒中で、100℃以下、特に0~60℃の温度で反応させて、末端炭性イミドオリゴマーを生成させる。

## 特開平

香族テトラカルボン酸成分であってもよい。

末端変性イミドオリゴマーの製造では、ジアミン成分としては、特に、ジフェニルエーテル系ジアミン化合物、ジフェニルスルホン系ジアミン化合物、ジフェニルアルカン系ジアミン化合物、ビフェニル系ジアミン化合物、ジ(フェノキシフェニル)プロパン系ジアミン化合物、ジ(フェノキシ)ベンゼン系ジアミン化合物などの「ベンゼン環を2〜4個有する芳香族ジアミン化合物」が主として含有されているジアミン成分、或いは、1,3-ジアミノ-2-ヒドロキシプロパン、ジアミノエタン、ジアミノプロパン、ジアミノブタン、ジアミノペンタンなどの「脂肪族ジアミン化合物」を主として含有するジアミン成分、更に、上記の芳香族ジアミン化合物と脂肪族ジアミン化合物とが併用されているジアミン成分であればよい。

さらに、末端変性イミドオリゴマーの製造では不飽和基を有するモノアミン化合物として、

(イ) プロパルギルアミン、3-アミノブチン、4-アミノブチン、4-アミノペンチン、5-アミノペン

チン、6-アミノヘキシン、7-アミノオクチン、3-メチルブチン、アリルアミン、不飽和基を有する脂肪族モノアミン又は(ロ) m-またはp-アミノアミノ- $\alpha$ -メチルスチレン、i-3-(2-アミノイソプロピル)ベンゾフェニルアセチレン、4-アミノレンなどの「不飽和基を有する芳香族化合物」を挙げることができる。

また、不飽和基を有するジカルとしては、例えば、

(イ) マレイン酸、シトラコン酸水物、それらの酸エステル化物等  
(ハ) イタコン酸、その酸無水物、その酸エステル化物等、  
(ニ) テトラヒドロフ無水物、その酸エステル化物等のキシを縮接して有する不飽和ジカル好適に挙げることができる。

末端変性イミドオリゴマーの製

する有機極性溶媒としては、高分子量の芳香族ポリイミドの製造で使用する有機極性溶媒と同様の溶媒を使用することができ、例えば、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどのアミド系溶媒、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ヘキサメチルスルホリアミドなどの硫黄原子を含有する溶媒、クレゾール、フェノール、キシレノールなどのフェノール系溶媒、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコール、ジオキサソ、テトラヒドロフランなどの酸素原子を分子内

ビスマレイミド-トリアジン樹脂の熱硬化性樹脂組成物であり、例イミド成分とシアネート基を有するモノマー又はプレポリマー成分とかイミド基とトリアジン環とを有するものである。ビスマレイミド-トリアジシジルエーテル類、アクリル酸エステルベンゼン、スチレン、トリアートなどで変性されていてもよく、新化学株式会社製の「BTレジン」を挙げることができる。

この発明の耐熱性の接着剤において1個以上のアルケニル基を有する

## 特開

を挙げることができる。

この発明の耐熱性の接着剤は、前述の高分子量の芳香族ポリイミドと、末端変性イミドオリゴマーと、ビスマレイミドートリアジン樹脂及び／又は１個以上のアルケニル基を有する芳香族化合物とからなる特定の組成比の樹脂成分が、主成分として（特に好ましくは９０重量％以上、さらに好ましくは９５～１００重量％程度）含有されている耐熱性の接着剤であればよいが、前記の全樹脂成分が、適当な有機極性溶媒中に、特に３～５０重量％、さらに好ましくは５～４０重量％の濃度で、均一に溶解されている耐熱性の接着剤の溶液組成物であってもよい。その耐熱性の接着剤の溶液組成物は、その溶液粘度（３０℃）が、０．１～２００００ポイズ、特に０．２～１０００ポイズ程度であることが好ましい。

なお、この発明の耐熱性の接着剤は、未硬化の樹脂成分のみの組成物の軟化点（熱板上で軟化が開始する温度）が、１８０℃以下、特に５０～１７５℃以下、さらに好ましくは６０～１７０℃程

度であることが好ましい。

この発明の耐熱性の接着剤は、さらに好ましくは１４０℃以上に加熱することによって熱硬化するものであることが好ましい。

また、この発明の耐熱性の接着剤として、フェノール樹脂などの樹脂、有機過酸化物類、イミダゾミアン類などの硬化剤や硬化触媒で含有されていてもよい。

前記の耐熱性の接着剤の溶液組成物に使用される有機極性溶媒は、イミドオリゴマーの製造に使用した溶媒をそのまま使用することができ、キサン、テトラヒドロフランなど、予内に有する有機極性溶媒を好ましく用いることができる。

この発明の耐熱性の接着剤は、その全てが有機極性溶媒に均一に溶解した耐熱性の接着剤の溶液組成物を、

香板ポリイミドフィルムなどの耐熱性フィルム面、または、ポリエステルやポリエチレンなどの熱可塑性樹脂性のフィルム面上に塗布し、その塗布層を６０～１８０℃、特に８０～１５０℃の温度で２０秒～１００分間、特に３０～６０分間乾燥することによって、実質的に溶媒が除去された（好ましくは溶媒残存割合が１重量％以下、特に０．５重量％以下である）未硬化状態の耐熱性接着剤の薄膜（厚さが約１～２００μmであるドライフィルム又はシート）を形成することができる。

前述のようにして製造された未硬化の耐熱性接着剤の薄膜は、好適な柔軟性を有しており、紙管などに巻きつけたりすることができる。

のを、８０～３５０℃の温度で、時間、特に１～３０時間加熱して接着剤層を加熱硬化させることにより、積層体を何らの支障もなく容易に剥離することができる。

この発明の耐熱性の接着剤は、ドライフィルム、ポリイミドフィルム、エーテルケトン（PEEK）フィルムスルホンフィルムなどの耐熱樹脂などの適当な金属箔と接合して使用することができる。

## 〔実施例〕

以下、実施例を示し、この発明

## 特開平4

で算出された値である。

$$\text{対数粘度}(\eta_{\text{sp}}) = \frac{\ln(\text{溶液粘度}/\text{溶媒粘度})}{\text{溶液の濃度}}$$

また、接着強度は、インテスコ社製の引張り試験機を用いて、剥離速度50mm/分でT型剥離試験を行って測定した結果である。

## 実施例1

〔末端炭性イミドオリゴマーAの製造〕

容量500mlのガラス製フラスコに、

(a)2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水

物(a-BPDA)14.71g(0.05モル)

(b)1,3-ジ(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(TPE-R)29.28g(0.1モル)

(c)ジメチルアセトアミド(DMAC)175.76gを仕込み、

窒素気流中、50℃で1時間攪拌して、アミッド酸オリゴマーを生成させ、次いで、その反応液を約165℃に昇温して、その温度で3時間攪拌して末端にアミノ基を有するイミドオリゴマーを生成させた。

(c)ジメチルアセトアミド(DMAC)175.76gを仕込み、

窒素気流中、50℃で1時間攪拌して、アミッド酸オリゴマーを生成させ、次いで、その反応液を約165℃に昇温して、その温度で3時間攪拌して末端にアミノ基を有するイミドオリゴマーを生成させ、そして、その反応液を30℃まで冷却した後、無水マレイン酸11.77g(0.12モル)およびキシレン35gを添加したほかは、前述の「末端炭性イミドオリゴマーの製法」と同様の製法で、末端に不飽和基を有する末端炭性イミドオリゴマーBを製造した。

この末端炭性イミドオリゴマーBは、イミド化

その反応液を30℃まで冷却して、マレイン酸(MA)11.77g(0.12モル)およびキシレン35gを添加し、その反応液を約165℃に昇温し、キシレンを発生する水から4時間攪拌して、末端に不飽和イミドオリゴマーを生成し、最後に、20℃に冷却した後、水中に投じてイミドオリゴマーを析出させ、その析出したオリゴマー粉末を濾別した後、25℃で2回洗浄し、減圧状態で乾燥して末端炭性イミドオリゴマーAを製造した。

この末端炭性イミドオリゴマーAの収率が95%以上であり、その対数粘度であった。

〔末端炭性イミドオリゴマーBの製造〕

容量500mlのガラス製フラスコに、

(a)2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(a-BPDA)14.71g

(b)ビス(4-(4-アミノフェノキシ)ベンゾイル)エーテル(BAPS)43.25g

プロパン(BAPP)41.07g

(c)N-メチル-2-ピロリドン(NMP)175.76gを仕込み、

窒素気流中、50℃で1時間攪拌して、アミッド酸オリゴマーを生成し、その反応液を約165℃に昇温して、その温度で3時間攪拌して末端にアミノ基を有するイミドオリゴマーを生成させ、そして、その反応液を30℃まで冷却した後、無水マレイン酸11.77g(0.12モル)およびキシレン35gを添加したほかは、前述の「末端炭性イミドオリゴマーの製法」と同様の製法で、末端に不飽和基を有する末端炭性イミドオリゴマーBを製造した。

その反応液を20℃で繊維状に析出させるため、20℃以下の水中に投じる湿式紡糸法を用いて、その繊維を25℃のメタノール溶液中に溶解した後、減圧下に乾燥して芳香族ポリイミドを製造した。

前記の芳香族ポリイミドは、イミド化率が高く、対数粘度が0.4以上



## 時間平

ジオキサン 230 g を仕込み、室温 (25℃) で約 2 時間攪拌して均一な耐熱性接着剤溶液組成物 (25℃ の粘度: 25 ポイズ) を調製した。

この溶液組成物は、室温に 1 週間放置しても均一な溶液の状態を保持していた。

## 〔耐熱性の接着剤による積層体の製造〕

前述の耐熱性接着剤溶液組成物をポリイミドフィルム (宇部興産製、商品名: UPILEX S タイプ、厚さ 75  $\mu\text{m}$ ) 上にドクターブレードで 175  $\mu\text{m}$  の厚さで塗布し、次いで、その塗布層を、60℃ で 10 分間、100℃ で 10 分間、120℃ で 10 分間加熱して乾燥し、ポリイミドフィルム上に厚さ約 25  $\mu\text{m}$  の耐熱性接着剤層 (未硬化の乾燥された層、軟化点: 55℃) を形成した。

この耐熱性の接着剤層を有するポリイミドフィルムと銅箔 (35  $\mu\text{m}$ ) とを重ね合わせて、180℃ に加熱したラミネートロール間で圧力をかけながら通過させることにより圧着し、この圧着した積層体を 180℃ で 2 時間、200℃ で 2 時間、

220℃ で 1 時間、240℃ で 1260℃ で 10 時間加熱処理して層を硬化させ、積層体を製造した。得られた積層体について、接着の結果を第 1 表に示す。

## 実施例 2 ~ 7

第 1 表に示すような実施例 1 で性イミドオリゴフォーム又は B、イミドトリアジン樹脂 (三菱製品名: BTレジン) 及び/又は芳香族化合物 (シェル樹脂コンビミド) を用いると共に、第 1 使用量で「未硬化性イミドオリゴ芳香族ポリイミド、並びに、ヒトリアジン樹脂及び/又はアルケニ芳香族化合物」をそれぞれ使用した 1 と同様にして耐熱性の接着剤を製した。

前述のようにして製造した耐熱液組成物を使用するほかは、実施

例 1 と同様にして耐熱性の接着剤を製造した。その積層体の性能を第 1 表に示す。

第 1 表における「BTレジン」において、「BT3309」は、その 30℃ の粘度が 15 ポイズであり、そして、硬化後の T<sub>g</sub> が 240 ~ 250℃ であって、また、「BT3109」は、その 30℃ の粘度が 100 ポイズであり、そして、その硬化後の T<sub>g</sub> が 210 ~ 220℃ である。

第 1 表におけるアルケニル基を有する芳香族化合物である「コンビミド」において、「TM123」は、4,4'-ビス (2-プロペニルフェノキシ) ベンゾフェノンを意味し、また、「TM121」は、1,3-ジ (4-アリルフェノキシ) ベンゼンを意

特開平4-

表 1

実 施 例	耐 熱 性 の 接 着 剤 の 溶 液 組 成 物												耐熱性 特性値		
	芳香族ポリアミド			末端変性イミドオリゴマー				ビスマレイミドオリ アジン樹脂		アルケニル基を有 する芳香族化合物		各液の 粘度 (poise)		軟化 (℃)	
	モノマー組成	対数 粘度	使用量 (g)	原 料 組 成		対数 粘度	使用量 (g)	種 類 (BT-レジン)	使用量 (g)	種 類 (コンビミド)	使用量 (g)				
	酸成分			ジアミ ン成分	酸成分										ジアミ 不飽和 ン成分 化合物
1	a-BFDA	BAPP	0.41	4.0	a-BFDA	TPE-R	MA	0.04	4.0	BT-3309	2.0	—————	3.5	14	
2	a-BFDA	BAPP	0.41	4.5	a-BFDA	TPE-R	MA	0.04	4.5	BT-3309	1.0	—————	3.7	16	
3	a-BFDA	BAPP	0.41	4.5	a-BFDA	TPE-R	MA	0.04	2.0	BT-3309	1.0	TM123	1.0	2.5	14
4	a-BFDA	BAPP	0.41	3.5	a-BFDA	TPE-R	MA	0.04	5.0	BT-3309	1.5	~~~~~	3.0	15	
5	a-BFDA	BAPP	0.41	4.0	a-BFDA	TPE-R	MA	0.04	4.0	BT-3109	2.0	—————	3.2	14	
6	a-BFDA	BAPP	0.41	1.5	a-BFDA	TPE-R	MA	0.04	7.0	—————	——	TM123	1.5	2.5	15
7	a-BFDA	BAPP	0.41	4.0	a-BFDA	BAPS	MA	0.04	4.0	BT-3309	2.0	—————	3.5	14	

## 比較例 1

実施例 1 で製造した末端変性イミドオリゴマー A 2.5 g、芳香族ポリアミド 2.5 g、ジオキサン 1.0 g のみを用いて樹脂溶液組成物を調製し、次いで、その樹脂溶液組成物を使用したほかは、実施例 1 と同様にしてポリアミドフィルム上に前記樹脂溶液組成物を塗布し、乾燥して、接着剤層（未硬化の乾燥された接着剤層、厚さ：2.5 μm、軟化点：190℃）を形成した。

前述の接着剤層が形成された PET フィルムを折り曲げた結果、接着剤層に多数のクラックが生じた。

この耐熱性の接着剤層が形成されたポリアミド

ほかは、実施例 1 と同様にして、フィード（対数粘度：0.5）を製造した。に反応液中には、イミド化に伴う一

の析出が見られた。前述のようにした製造した芳香族使用したほかは、実施例 1 と同様組成物を調製しようとしたが、前記芳香族が 1,4-ジオキサン溶液に対して振

また、末端変性イミドオリゴマー、満足な相溶性を示し、安定で均一に調製することができなかった。したがって、前述の溶液組成物をポリアミドフィルム上に塗布し、乾燥

特開平4

ートさせることが可能であり、約180～400度の温度で加熱硬化させることによって、高いレベルの接着力を有すると共に耐熱性に優れた可とう性の接着剤層を介して接合された積層体を連続的に製造することができるのである。

また、この発明の耐熱性接着剤は、その耐熱性接着剤の溶液組成物から支持フィルム上に塗布し乾燥することによって、未硬化で薄層状の耐熱性接着剤層を容易に形成することができる。

さらに、この発明の耐熱性接着剤は、加熱硬化された後でも、耐熱性（150℃以上の温度での接着性が優れている）、可とう性などに優れているので、特にフレキシブル配線基根、TMB用銅張り基板などの接着剤として好適に使用することができる。

特許出願人 宇部興産株式会社